

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

EP 00/1916

E.S.U.

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D	30 JUN 2000
WIPO	PCT

## Bescheinigung

Die Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V. in München/  
Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

„Herstellung von tubulären PEM-Brennstoffzellen und Ionentauschermembranen“

am 6. März 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen  
Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole  
B 01 D und H 01 M der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 14. April 2000

**Deutsches Patent- und Markenamt**

**Der Präsident**

Im Auftrag



Aktenzeichen: 199 09 930.8

Brady

# **Gleiss & Große**

Patentanwälte Rechtsanwälte  
München Stuttgart

Dr. jur. Alf-Olav Gleiss, Dipl.-Ing. PA  
Rainer Große, Dipl.-Ing. PA  
Dr. Andreas Schrell, Dipl.-Biol. PA  
Dr. Frhr. v. Uexküll, Dipl.-Chem. PA  
Torsten Armin Krüger RA  
Dr. Wilhelm Heuer, Dipl.-Phys. PA\*  
Cornel Pottgiesser RA

PA: Patentanwalt  
European Patent Attorney  
European Trademark Attorney  
RA: Rechtsanwalt, Attorney-at-law

D-70469 STUTTGART  
MAYBACHSTRASSE 6A  
Telefon: +49(0)711 81 45 55  
Telefax: +49(0)711 81 30 32  
Telex: 72 27 72 jura d  
e-mail: jurapat@aol.com

D-80469 MÜNCHEN\*  
MORASSISTRASSE 20  
Telefon: +49(0)89 21578080  
Telefax: +49(0)89 21578090  
e-mail: GGpat@aol.com

In cooperation with  
Shanghai Hua Dong Patent Agency  
Shanghai, China

## **Patentanmeldung**

---

**Herstellung von tubulären PEM-Brennstoffzellen und Ionentauschermembranen**

---

---

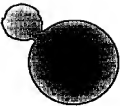
**Fraunhofer-Gesellschaft zur  
Förderung der angewandten Forschung e.V.  
Leonrodstraße 54**

**80636 MÜNCHEN**


# Gleiss & Große

Patentanwälte  
München Stuttgart

## Beschreibung



Die vorliegende Erfindung betrifft einen tubulären Verbund aus einem Elektronen-leitenden und einem Ionen-leitenden Material zur Herstellung von tubulären PEM-Brennstoffzellenelementen und Ionentauschermembranen sowie Verfahren zu deren Herstellung.



Brennstoffzellen sind dadurch charakterisiert, daß sie unter Einsatz von im allgemeinen auch katalytisch wirkenden Elektroden chemische Energie von Brennstoffen wie Wasserstoff, Erdgas oder Methanol direkt und effizient in elektrische Energie umwandeln können. Bei dieser Umwandlung werden keine Schadstoffe freigesetzt und, da keine mechanischen Bauteile vorhanden sind, weisen Brennstoffzellen eine geräuschlose, verschleiß- und wartungsarme Betriebsweise auf. Brennstoffzellen können in Kraftwerken, dezentralen Blockheizkraftwerken und in ~~mobilen Anwendungen wie in Fahrzeugen zum Einsatz~~

---

kommen. Brennstoffzellen werden je nach Art der Energieumsetzung in unterschiedliche Typen eingeteilt. Eine dieser Typen ist die PEM-Brennstoffzelle (Proton Exchange Membran), auch als Membran-Brennstoffzelle bekannt. Die bekannten PEM-Brennstoffzellen weisen jeweils in Einheit mit einer Anode und einer Kathode eine Vielzahl von parallel zueinander angeordneten plattenförmigen Mem-

branen und Elektroden auf. Die zum Betrieb dieser Brennstoffzelle notwendige Zufuhr von Sauerstoff und Wasserstoff beziehungsweise anderen Brenngasen erfolgt getrennt voneinander alternierend in die jeweils durch die Membranen voneinander abgetrennten Kompartimente einer solchen Zelle. Derartige Zellen weisen also unter anderem den Nachteil auf, daß die Zufuhr der Energieträger apparativ aufwendig ist. Weitere Nachteile dieser Zellen sind daran zu sehen, daß nur eine niedrige Packungsdichte erreicht werden kann und, bedingt durch Konzentrationsgradienten über der Anströmfläche, die Effizienz der Betriebsweise zu wünschen übrig läßt.

Aus der WO 97/47052 und der US 5,458,989 sind zylindrische PEM-Brennstoffzellen bekannt. Aufgrund der Struktur und Herstellungsweise dieser Brennstoffzellen sind jedoch ihrer Dimensionierung Grenzen gesetzt. Zudem weist deren Herstellung Nachteile insofern auf, als daß die für den Einbau und die Anordnung der Elektroden eingesetzten Wickeltechniken aufwendig sind. Aufgrund dieser Wickeltechniken ist eine Längenbegrenzung der Brennstoffzelle durch die für die Aufwicklung benötigten Kerne vorgegeben. Die Herstellung kann zudem nur diskontinuierlich erfolgen.

---

Elektrochemische Verfahren setzen in vielen Fällen Ionenaustauschermembranen ein. Ionenaustauschermembranen werden beispielsweise zur Stofftrennung ionogener Lösungen wie der Elektrolyse, der Membranelektrolyse und der Elektrodialyse mit bipolaren Membranen eingesetzt, wobei die geladenen Teilchen aus einer wäßrigen Lösung im elektrischen Feld durch

die Ionentauschermembran transportiert werden. Derartige Verfahren lassen sich wirtschaftlich zur Wertstoffgewinnung, zum Beispiel Natronlauge oder Chlor, zur Abwasserbehandlung oder zum Recyclen von Prozeßhilfsstoffen einsetzen.

Üblicherweise werden die Ionentauschermembranen dabei ähnlich wie in den vorstehend beschriebenen Brennstoffzellen in plattenförmiger Ausbildung parallel zueinander eingesetzt. Die durch den plattenweisen, parallelen Aufbau erfolgte Kompartimentierung bedingt eine eigene Zu- beziehungsweise Abfuhr für die einzelnen Kompartimente. Die komplizierte Strömungsführung und die entsprechend hohe Anzahl der zu installierenden Kreisläufe verursachen einen hohen apparativen Aufwand und sind wartungsintensiv. Zudem ist der Abstand von Elektrode zu Elektrode in einer Ionentauschermembranen aufweisenden herkömmlichen Zelle daher nach unten limitiert, dies bringt einen höheren elektrischen Widerstand und damit einen höheren Spannungsabfall mit sich.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher das technische Problem zugrunde, eine Vorrichtung bereitzustellen, die die vorgenannten Nachteile überwindet, insbesondere als Brennstoffzellenelement und Ionentauschermembran so eingesetzt werden kann, daß eine effiziente Verfahrensführung mit möglichst geringem apparativen Aufwand erzielt werden kann. Der Erfindung liegt auch das Problem zugrunde, ein Verfahren zu der Herstellung der Vorrichtung bereitzustellen, das einfach, schnell und kontinuierlich durchzuführen ist und darüber hinaus die Herstellung bisher

nicht zur Verfügung stehender Brennstoffzellenelemente und Ionentauschermembranen erlaubt.

Die Erfindung löst dieses technische Problem durch die Bereitstellung eines tubulären Verbundes aus einem tubulären Geflecht aus Bündeln und/oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials und einer darüber angeordneten Schicht eines Ionen-leitenden Materials. Ein derartiger als Rohr oder Schlauch ausgeführter tubulärer Verbund definiert also einen durch das, innen liegende, Geflecht und die, nach außen hin gewandte, Schicht zylindrisch umschlossenen Hohlraum oder Lumen mit zwei endständigen Öffnungen und trennt diesen Hohlraum von der Umgebung ab. Ein derartiger tubulärer Verbund kann in seiner Grundstruktur sowohl als wesentlicher Bestandteil einer PEM-Brennstoffzelle als auch als Bestandteil einer Ionentauschermembran eingesetzt werden. Die Verwendung eines Geflechtes aus Bündeln und/oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials vergrößert in vorteilhafter Weise die Elektrodenoberfläche des so hergestellten tubulären Verbundes. Zudem wird die erforderliche Porosität für den Durchtritt der Edukte bereitgestellt. Die Herstellung eines solchen tubulären Verbundes kann kontinuierlich erfolgen, wobei sich auch sehr kleine Durchmesser des Verbundes mit kleinen Abständen zwischen verschiedenen Lagen des Elektronen-leitenden Materials realisieren lassen. Durch den tubulären Aufbau des erfindungsgemäßen Verbundes ist es möglich, eine Vielzahl von mit ihren Längsachsen parallel zueinander angeordneten tubulären Verbünden in einem Modul zusammenzufassen, wobei auf engem Raum und mit kleinen Dimensionen ein ef-



fizienter Einsatz als PEM-Brennstoffzellenelement oder Ionentauschermembran möglich ist. Die bei der üblichen plattenweisen Anordnung der Membranen notwendige aufwendige Strömungsführung und komplizierte Kompartimentierung entfällt weitgehend.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wird unter einem Elektronen-leitenden Material ein zur Leitung von Elektronen befähigtes Material, insbesondere eine Elektrode, die sowohl als Anode oder Kathode ausgeführt sein kann, verstanden. Das als Elektrode fungierende Elektronen-leitende Material ist erfindungsgemäß dadurch ausgezeichnet, daß es auch als Stützgewebe für den tubulären Verbund dient und, in besonders bevorzugter Ausführungsform, katalytische Aktivität aufweist. Das Elektronen-leitende Material ist als Geflecht aus Bündeln und/oder Drähten ausgeführt. In bevorzugter Ausführungsform kann ein solches Geflecht acht bis achtundvierzig Bündel enthalten. Besteht das Geflecht erfindungsgemäß aus Einzelfasern, so ist es bevorzugt, bis zu 120 Einzelfasern vorzusehen. In besonders bevorzugter Weise weisen die Bündel einen Durchmesser von 0,2 mm bis 2 mm, eine Flechtdicke von 0,02 bis 0,1 mm und Steigungswinkel von 30° bis 60° auf.

---

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Bündel aus einer Anzahl einzelner Kohlefasern aufgebaut. Die Anzahl der Kohlefasern pro Bündel beträgt vorzugsweise  $10^2$  bis  $10^3$ . Zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit können einzelne Bündel des Geflechts durch Metalldrahtbündel oder Metall-drähte ersetzt werden. Erfindungsgemäß ist es

auch möglich, einzelne Kohlefasern eines Bündels durch Metalldrähte zu ersetzen.

Der Durchmesser der Kohlefasern beträgt in besonders bevorzugter Ausführungsform 7 bis 12  $\mu\text{m}$ .

In bevorzugter Weise beträgt der Innendurchmesser des tubulären Verbundes 0,2 bis 2 mm.

Die Erfindung sieht in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform also auch vor, daß das Geflecht neben den Kohlefaserbündeln zusätzlich Metalldrähte aufweist. Selbstverständlich kann auch vorgesehen sein, daß das Geflecht überhaupt keine Kohlefaserbündel, sondern ausschließlich ein Metalldrahtgeflecht oder ein Geflecht aus Bündeln einer Anzahl von Metalldrähten darstellt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Metalldrähte Edelmetalldrähte oder Drähte aus korrosionsfesten Metallen oder Legierungen, zum Beispiel Nickel-, Platin-, Palladium-, Gold- oder Silberdrähte oder Drähte aus rostfreiem Stahl. Der Durchmesser dieser Drähte beträgt in bevorzugter Ausführungsform von 10 bis 150  $\mu\text{m}$ .

---

Selbstverständlich sind jedoch auch andere Metalle oder Metallegierungen erfindungsgemäß einsetzbar. Die Erfindung umfaßt auch den Einsatz von nur unter bestimmten Bedingungen elektrisch leitenden Materialien, wie Supra- oder Halbleitern, in dem oder als Geflecht des Elektronen-leitenden Materials.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wird unter dem Ionen-leitenden Material ein Medium ver-

standen, das in der Lage ist, Ionen zu leiten, also ein elektrolytisches Material. Das erfindungsgemäß einsetzbare Ionen-leitende Material kann fest, zum Beispiel ein Metalloxid, eine Salzschnmelze etc., oder flüssig, zum Beispiel eine wäßrige Salzlösung, sein. Das Ionen-leitende Material ist vorzugsweise als Membran, insbesondere technische, also synthetische Membran, ausgeführt, wobei, falls notwendig, das Ionen-leitende Material vernetzende Zusätze aufweist, und aus organischen, zum Beispiel Polysulfonen, Polyetherketonen, Polyetheretherketonen oder anderen aromatischen Polyarylethern oder anorganischen Materialien, zum Beispiel Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Kohlenstoffasern bestehen kann beziehungsweise diese unter gegebenenfalls erforderlichem Einsatz von Ionenleitern enthält. Die Membran weist in besonders bevorzugter Ausführungsform eine Dicke von 10 bis 150 µm auf. Erfindungsgemäß kann auch der Einsatz von Ampholyten oder Polyelektrolyten vorgesehen sein. Besonders bevorzugt umfaßt die Erfindung den Einsatz eines Polymers, insbesondere des Elektrolyten NAFION® oder sulfonier- te aromatische Polyetheretherketone oder anderer anionischer Polyarylether. Im Fall des Einsatzes eines Festelektrolyten muß für die Erzielung einer geeigneten Leitfähigkeit ein entsprechend hoher Wassergehalt vorgesehen sein. Die erfindungsgemäß besonders bevorzugte Verwendung einer Membran als Ionen-leitendem Material kann auch in Form von funktionell und/oder strukturell unterschiedliche Bereiche aufweisenden Membranen, zum Beispiel bipolaren Membranen erfolgen.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung einen tubulären Verbund aus einem Geflecht aus Bündeln und/oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials und einer darüber angeordneten Schicht eines Ionen-leitfähigen Materials, wobei der tubuläre Verbund als Brennstoffzellenelement ausgeführt ist und sowohl zwischen dem Geflecht aus Bündeln und/oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials und der Schicht eines Ionen-leitfähigen Materials als auch über der Schicht des Ionen-leitenden Materials jeweils mindestens eine Katalysatorschicht angeordnet ist und wobei die nach außen orientierte, also obere, Katalysatorschicht von einem weiteren Geflecht eines Elektronen-leitenden Materials überdeckt ist. Die Katalysatorschicht dringt während des Herstellprozesses auch in das Geflecht und seine Zwischenräume ein, so daß sich ein inniger Verbund zwischen Geflecht und Katalysatorschicht ohne scharfe räumliche Trennung bildet. Ebenso kann das Geflecht sich zumindest teilweise in eine darunter liegende Katalysatorschicht eindrücken.

Ein derartiger tubulärer Verbund kann selbstverständlich nicht nur als Brennstoffzellenelement, sondern auch als Sauerstoff-, Wasserstoff-, Kohlenmonoxid- oder Methan-Sensor eingesetzt werden.

---

Die mindestens eine Katalysatorschicht dient der Umwandlung der als Brennstoff oder zu messendem Stoff, zum Beispiel Wasserstoff, Sauerstoff, Methan oder Kohlenstoffmonoxid zugeführten Substanz in ein Ion. Auf diese Schicht oder diese Schichten kann erfindungsgemäß auch verzichtet werden, beispiels-

weise wenn katalytisch aktive Metalldrähte oder mit einer katalytisch aktiven Substanz beschichtete Kohlefasern oder Metalldrähte im Geflecht vergesehen sind. Als derartige katalytisch aktive Substanz können ein oder mehrere Elemente der VIII. Nebengruppe des PSE, zum Beispiel Platin, Palladium, Ruthenium, Rhodium, Iridium und Nickel oder Legierungen daraus eingesetzt werden, gegebenenfalls zusammen mit Kohlenstoff, zum Beispiel in Form von Graphitpulver oder Aktivkohle. Erfindungsgemäß kann auch vorgesehen sein, mehrere unterschiedliche Katalysatoren oder Katalysatorschichten in unmittelbarer räumlicher Nähe oder Einheit auszuführen.

Die Dicke einer Katalysatorschicht beträgt vorzugsweise von 1 bis 70  $\mu\text{m}$ .

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein vorstehend erläutertes PEM-Brennstoffzellenelement, wobei die Katalysatorschicht ein Platin-Kohlenstoff- oder Palladium-Kohlenstoff-Gemisch enthält oder aus diesen besteht.

---

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist die Katalysatorschicht Hydrophobierungs- und/oder Protonenleitermaterialzusätze auf, zum Beispiel Pulver aus aromatischem Polyetheretherketon oder PTFE-Pulver.

Ein derartiges PEM-Brennstoffzellenelement kann erfindungsgemäß einen Durchmesser von 200 bis 2000  $\mu\text{m}$  aufweisen.

Eine Vielzahl erfindungsgemäßer Brennstoffzellenelemente können mit ihren Längsachsen parallel zueinander zu einem Modul zusammengefaßt werden. Sie erlauben dann eine Strömungsführung der Edukte, zum Beispiel Wasserstoff und Sauerstoff, in Form eines Kreuzstromes, wodurch Stofftransportwiderstände minimiert und Triebkräfte großgehalten werden, was bessere Wirkungsgrade zur Folge hat. Durch die hohe Packungsdichte kann gleichzeitig eine hohe Leistungsdichte erreicht werden. Zur Erzielung des geforderten Stromes und der geforderten Spannung können die Brennstoffzellenelemente parallel oder in Serie verschaltet werden.

Die Erfindung ermöglicht also die Zufuhr von zum Beispiel molekularem Wasserstoff in und durch den Hohlraum des tubulären Verbundes. Der molekulare Wasserstoff verläßt den Hohlraum des tubulären Verbundes, dringt durch das als Anode ausgeführte Geflecht aus Bündeln und/oder Drähten eines Elektronenleitenden Materials hindurch, welches gleichsam als Poren-aufweisende Schicht wirkt, und wird dabei ebenso wie in der darüber angeordneten Katalysatorschicht zu einzelnen Wasserstoffatomen und letztendlich Protonen umgewandelt. Die Protonen wandern durch die über der Katalysatorschicht angeordnete Ionenleitende Schicht, zum Beispiel die Membran, in die Richtung des als Kathode ausgeführten Geflechts eines Elektronenleitenden Materials. Zum Beispiel Sauerstoff oder ein sauerstoffhaltiges Gasgemisch wie Luft, welches sich außerhalb des tubulären Verbundes befindet und beispielsweise senkrecht zu dem Wasserstoffstrom einem Modul zugeführt wird, kommt mit dem außen liegenden Geflecht des

Elektronen-leitenden Materials in Kontakt. Dort und an der nach innen unmittelbar folgenden Katalysatorschicht wird der molekulare Sauerstoff zu Sauerstoffatomen und Sauerstoffionen umgewandelt. Die sich im Bereich der innen liegenden Membran treffenden Protonen und Sauerstoffionen bilden Wasser, welches als Wasserdampf einerseits durch die Membran ins Lumen und andererseits durch die Katalysatorschicht und die Kathode in den Außenraum abgeführt wird. Gleichzeitig wird Elektrizität erzeugt.

Die Erfindung sieht selbstverständlich auch vor, daß die Katalysatorschicht in das Geflecht des Elektronen-leitenden Materials integriert ist, das heißt, daß die Katalysatorschicht die einzelnen Bündel, Fasern und/oder Drähte des Geflechts aus dem Elektronen-leitenden Material teilweise oder vollständig bedeckt und/oder zwischen diesen Elementen angeordnet ist. Eine distinkte räumliche Trennung von Katalysatorschicht und Anode oder Kathode muß daher erfindungsgemäß nicht vorliegen.

Die Erfindung betrifft auch einen tubulären Verbund aus einem Geflecht aus Bündeln und/oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials und einer darüber angeordneten Schicht eines Ionen-leitfähigen Materials, wobei der tubuläre Verbund als Ionentauschermembran ausgeführt ist und vorzugsweise zwischen dem Geflecht des Elektronen-leitenden Materials und der Schicht eines Ionen-leitenden Materials ein Spacer angeordnet ist, der der Vergrößerung des durchströmbaren Volumens dient. Erfindungsgemäß kann vorgesehen sein, den Spacer als Geflecht aus Bündeln und/oder Fasern eines Ionen-leitenden oder

neutralen das heißt elektrisch isolierenden Material auszuführen. Der Spacer kann zum Beispiel aus Polypropylen, Polyethylen, Ionentauschermaterial oder ähnlichem bestehen oder dieses enthalten. In bevorzugter Weise ist das als Spacer ausgeführte Geflecht gröber, das heißt weist eine geringere Flechtdichte, zum Beispiel von 1 bis 20 % Deckung, und geringere Steigungswinkel, zum Beispiel von  $10^\circ$  bis  $45^\circ$  der Ionen-leitenden oder neutralen Fasern oder Bündel auf.

Das Ionen-leitende Material kann als Kationen-Austauscher oder Anionen-Austauscher ausgeführt sein. Selbstverständlich ist es auch möglich, mehrere Schichten eines oder verschiedener Ionen-leitender Materialien übereinander anzuordnen. Die Erfindung betrifft auch den Einsatz einer bipolaren Membran als Schicht eines Ionen-leitenden Materials.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann eine vorgenannte Ionentauschermembran vorgesehen sein, wobei diese über der Schicht eines Ionen-leitenden Materials einen weiteren Spacer sowie ein weiteres Geflecht eines Elektronen-leitenden Materials aufweist. Diese Schichtenfolge aus Spacer und Elektronen-leitendem Material kann als Gegen-elektrode dienen. Auf die letztgenannte Anordnung aus Spacer und Elektronen-leitendem Material als Gegenelektrode kann dann verzichtet werden, wenn die Ionentauschermembranen in einem Modul mit Sammelelektrode zusammengefaßt sind.



Die Erfindung sieht also auch vor, daß eine erfindungsgemäße Ionentauschermembran zusammen mit einer Vielzahl weiterer derartiger Ionentauschermembranen zu einem Modul zusammengefaßt sind. Ein derartiges Modul kann in bevorzugter Weise einen Rahmen sowie eine die mit ihren Längsachsen parallel zueinander angeordneten Ionentauschermembranen fixierende Matrix aufweisen. Ein derartiger Aufbau kann auch für den modulartigen Aufbau einer erfindungsgemäßen Brennstoffzelle vorgesehen sein.

Der Rahmen ist vorzugsweise aus Kunststoff oder korrosionsbeständigem Metall hergestellt. Erfindungsgemäß ist bevorzugt, die Matrix aus thermoplastischen oder duroplastischen Polymeren herzustellen.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen tubulären Verbundes, wobei sich das Verfahren durch seine kontinuierliche Durchführbarkeit auszeichnet. Gemäß des erfindungsgemäßen Verfahrens werden, beispielsweise mittels einer herkömmlichen Flechtmaschine, in einem ersten Verfahrensschritt Bündel aus Kohlefasern und/oder Metalldrähten eines Elektronen-leitenden Materials zu einem Schlauch geflochten. Das Elektronen-leitende Material der Erfindung, welches vorzugsweise als Geflecht aus Bündeln von Kohlefasern und/oder Metalldrähten ausgeführt ist, wird entsprechend des jeweiligen Einsatzzweckes des tubulären Verbundes so geflochten, daß die zu transportierenden Stoffe wie Wasserstoff, Sauerstoff, Ionen und Flüssigkeiten das Geflecht passieren können, das heißt das Geflecht weist Porosität auf.

Gleichzeitig ist das Geflecht so ausgeführt, daß es als Stützgewebe für den tubulären Schlauch dient und diesem die erforderliche Flexibilität und Festigkeit bei gleichzeitig hoher Korrosionsbeständigkeit verleiht. Die Flechtdichte und der Steigungswinkel der einzelnen geflochtenen Bündel werden dem erwünschten Durchmesser des Schlauchs angepaßt. Sofern der Schlauch im wesentlichen aus Kohlefaserbündeln hergestellt werden soll, kann zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit die Zugabe von Metalldrahtbündeln vorgesehen werden. Der geflochtene Schlauch wird anschließend in einem zweiten Verfahrensschritt auf seiner Außenseite, also der dem Schlauchhohlraum abgewandten Seite, beispielsweise mittels Gießdüsen oder Spritzdüsen mit einer Ionen-leitenden Schicht überzogen. Diese bildet vorzugsweise, nach gegebenenfalls erfolgnder Trocknung, eine Ionen-leitende, insbesondere Ionen-selektive Membran.

Zur Herstellung eines PEM-Brennstoffzellenelementes wird unmittelbar im Anschluß an das Flechten des Schlauches eine Katalysatorschicht, vorzugsweise inklusive Hydrophobisierungs- und Protonenleitermaterialzusätzen, auf das Geflecht aufgebracht, wobei dies in bevorzugter Weise in Form einer Paste über eine Durchlaufdüse geschieht. Das Aufbringen dieser Schicht eliminiert die Unebenheiten der Flechtungen, so daß eine glatte Oberfläche erzeugt wird, die eine hervorragende Voraussetzung für das Aufbringen der im Anschluß aufgetragenen Ionen-leitenden Schicht darstellt. Das Aufbringen der Schicht eines Ionen-leitenden Materials geschieht wie oben dargestellt, wobei Schichtstärken von 10

bis 150  $\mu\text{m}$  bevorzugt werden. Nach einer gegebenenfalls notwendigen Trocknung wird wie vorstehend beschrieben eine weitere Katalysatorschicht aufgetragen. Anschließend wird um diesen Verbund ein außen liegendes Geflecht eines Elektronen-leitenden Materials aus Bündeln und/oder Drähten geflochten. Die eingesetzten Geflechte weisen eine Flechtdichte von 50 bis 90 % auf, bestehen aus Einzelsträngen mit 100 bis 1000 Filamenten, wobei jedes Filament einen Durchmesser zwischen 7 und 12  $\mu\text{m}$  aufweisen kann und aus Kohlefasern und/oder Metalldrähten bestehen kann. Gegebenenfalls können auch Einzelstränge eingesetzt werden, die nicht aus Filamenten, sondern aus Voll- oder Hohlfasern bestehen. Der Flechtwinkel liegt zwischen 30° und 60°.

Zur Herstellung einer Ionentauschermembran wird, beispielsweise mittels einer herkömmlichen Flechtmaschine, ein Schlauch aus Bündeln und/oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials, zum Beispiel Kohlefasern oder Metalldrähte, geflochten. Dieses Geflecht weist eine gröbere Struktur als das Geflecht für ein Brennstoffzellenelement auf, wobei eine Flechtdichte von 5 bis 60% und ein Flechtwinkel von 10 bis 45° bevorzugt werden. Die Geflechte bestehen aus Einzelsträngen mit 100 bis 1000 Filamenten, wobei jedes Filament einen Durchmesser zwischen 7 und 12  $\mu\text{m}$  aufweisen kann und aus Kohlefasern und/oder Metalldrähten bestehen kann. Gegebenenfalls können auch Einzelstränge eingesetzt werden, die nicht aus Filamenten, sondern aus Voll- oder Hohlfasern bestehen.

Über dieses als Elektrode fungierende Geflecht wird zur Vergrößerung des durchströmbaren Volumens ein weiteres grobes Geflecht als Spacer aus elektrisch isolierendem oder Ionen-leitendem Material aufgebracht, wobei eine Flechtdichte von 1 bis 20 % Deckung und Steigungswinkel von 10° bis 45° vorgezogen werden. Die Durchmesser der Einzelfasern des Spacer-Geflechtes liegen vorzugsweise bei 50 bis 100 µm. Vor dem Auftragen der Ionen-leitenden Schicht wird als Grundlage für dieses Aufbringen eine temporär vorhandene Zwischenschicht aus einem leicht auswaschbaren Material, wie PVA (Polyvinylalkohol), aufgebracht.

Diese temporär vorhandene Zwischenschicht stellt die Basis für die vorzugsweise dünn-schichtige Ionenaustauschermembran dar, die durch Applizieren einer Lösung oder durch Sprühen aufgebracht wird. Sofern das Aufbringen einer Gegenelektrode notwendig ist, wird anschließend ein weiterer Spacer aus Ionen-leitendem oder neutralem das heißt elektrisch isolierendem Material um die Schicht des Ionen-leitenden Materials geflochten, gefolgt von dem Flechten eines Geflechtes aus einem Elektronen-leitenden Material, welches als Außenelektrode dient. Nach Fertigstellung des Verbundes wird die Zwischenschicht ausgewaschen.

Die Erfindung wird im folgenden anhand der Figuren und dazugehöriger Beispiele näher erläutert.

Die Figuren zeigen:

- Figur 1 einen Querschnitt durch einen als PEM-Brennstoffzellenelement ausgeführten tubulären Verbund,
- Figur 2 einen Querschnitt durch einen als Ionentauschermembran ohne Gegenelektrode ausgeführten tubulären Verbund,
- Figur 3 einen Querschnitt durch einen als Ionentauschermembran mit Gegenelektrode ausgeführten tubulären Verbund,
- Figur 4 einen Querschnitt durch ein Modul, umfassend eine Vielzahl tubulärer Verbünde,
- Figur 5 eine perspektivische Seitenansicht eines Moduls der vorliegenden Erfindung und
- Figur 6 eine teilweise geschnittene Draufsicht auf ein erfindungsgemäßes Brennstoffzellenelement.

#### Beispiel 1: Herstellung einer PEM-Brennstoffzelle

---

Mit einer Flechtmaschine wird die rohrförmige Innenelektrode (bestehend aus Kohlefasern und/oder Metalldrähten) erzeugt. Dieses tubuläre Geflecht läuft zur Zentrierung auf einem Dorn bis zur Auftragsdüse für die Katalysatorbeschichtung. Dabei bestimmt der Düsendurchmesser die Dicke der Katalysatorschicht. Nach einer kurzen Trockenstrecke durch zum Beispiel Keramikheizkörper durchläuft das beschichtete Geflecht eine Ringspaltdüse, über die

die ionenleitfähige Membran in Form einer Polymerlösung aufgetragen wird. Diesem Schritt schließt sich eine längere Trockenstrecke zur Austreibung des Lösungsmittels an. Nachfolgend wird die zweite Katalysatorschicht mit einer Auftragsdüse aufgebracht. Danach wird die Außenelektrode um die noch pastöse Katalysatorschicht geflochten. Die pastöse Konsistenz der Katalysatorschicht ermöglicht ein Eindringen der Geflechtstränge und damit einen innigen Verbund zwischen Katalysator und Elektrode. Zum Schluß durchläuft die Hohlleiter eine Endtrocknungsstrecke.

#### Beispiel 2: Einsatz einer PEM-Brennstoffzelle

Die PEM-Brennstoffzelle kann in Blockheizkraftwerken, Kraftfahrzeugen und privaten Haushalten zur Stromerzeugung eingesetzt werden.

#### Beispiel 3: Herstellung einer Ionentauschermembran

Mit einer Flechtmaschine wird die rohrförmige Innenelektrode (bestehend aus Kohlefasern und/oder Metalldrähten) erzeugt. Dieses tubuläre Geflecht läuft zur Zentrierung auf einem Dorn in eine zweite Flechtmaschine, auf der das gröbere Spargergeflecht aufgebracht wird. Es schließt sich das Aufbringen der auswaschbaren Zwischenschicht (zum Beispiel Polyvinylalkohol) an. Nach einer optionalen Trocknungsstrecke, wobei die gezielte Schrumpfung zur Oberflächenvergrößerung genutzt werden kann, wird die Ionentauschermembran in Form einer Polymerlösung mit einer Düse aufgebracht und anschließend in einer Trocknungsstrecke das Lösungsmittel

ausgetrieben. Soll die Ionentauschermembran eine bipolare Membran sein, folgt der ersten Membranbeschichtung eine weitere Beschichtung in Form einer Polymerlösung, wobei dieses Polymer die entgegengesetzte Ladung wie die erste Membranschicht aufweist. Das Lösungsmittel wird in einer zusätzlichen Trocknungsstrecke ausgetrieben.

Im nächsten Verfahrensschritt wird das grobe Spacergeflecht und die Außenelektrode in Form von Kohlefasern und/oder Metalldrähten um die Hohlfasergeflochten. Wird die tubuläre Ionentauschermembran in einem Modul mit Sammelelektrode eingesetzt, entfallen die beiden letzten Flechtschritte. Die lösliche Zwischenschicht im Spacer zwischen Innenelektrode und Ionentauschermembran wird vor der Modulherstellung oder vor der Inbetriebnahme der tubulären Ionentauschermembran herausgewaschen.

#### Beispiel 4: Einsatz einer Ionentauschermembran

Die Ionentauschermembran kann zum Beispiel zur Entsalzung von Prozeß- und Abwässern eingesetzt werden. Beim Einsatz von bipolaren Ionentauschermembranen ist auch die Erzeugung von Laugen und Säuren aus den entsprechenden Salzen möglich, beispielsweise die Gewinnung von Milchsäuren und Calciumhydroxid aus Lactat.

---

# Gleiss & Große

Patentanwälte  
München Stuttgart

## Ansprüche

1. Tubulärer Verbund (1) aus einem Geflecht (3) aus Bündeln und/oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials und einer darüber angeordneten Schicht (5) eines Ionen-leitenden Materials.

2. Tubulärer Verbund nach Anspruch 1, wobei der tubuläre Verbund (1) als Brennstoffzellenelement ausgeführt ist und sowohl zwischen dem Geflecht (3) aus Bündeln oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials und der Schicht (5) eines Ionen-leitenden Materials als auch über der Schicht (5) des Ionen-leitenden Materials jeweils mindestens eine Katalysatorschicht (7,9) angeordnet ist und wobei die nach außen orientierte Katalysatorschicht (9) von einem weiteren Geflechts (11) aus Bündeln und/oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials überdeckt ist.

---

~~3. Tubulärer Verbund nach Anspruch 2, wobei die jeweils mindestens eine Katalysatorschicht (7,9) ein oder mehrere Elemente der VIII. Nebengruppe des PSE, gegebenenfalls zusammen mit Aktivkohle oder Graphitpulver enthält.~~

4. Tubulärer Verbund nach einem der Ansprüche 2 oder 3, wobei die mindestens eine Katalysator-



schicht (7,9) Hydrophobierungszusätze und/oder Protonenletermaterialzusätze umfaßt.

5. Tubulärer Verbund nach Anspruch 1, wobei der tubuläre Verbund (1) als Ionentauschermembran ausgeführt ist.

6. Tubulärer Verbund nach Anspruch 5, wobei zwischen dem Geflecht (3) aus Bündeln und/oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials und der Schicht (5) eines Ionen-leitenden Materials ein ionenleitfähiger oder neutraler Spacer (13) angeordnet ist.

7. Tubulärer Verbund nach einem der Ansprüche 5 und 6, wobei über der Schicht (5) eines Ionen-leitenden Materials ein weiterer Spacer (15) angeordnet ist, der von einem weiteren Geflecht (17) aus Bündeln und/oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials überdeckt ist.

8. Tubulärer Verbund nach einem der Ansprüche 5 bis 7, wobei der Spacer (13,15) ein Geflecht aus elektrisch isolierenden oder Ionen-leitenden Fasern umfaßt.

---

9. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Elektronen-leitende Material ein Elektronen-leitendes Stützgewebe, insbesondere eine Elektrode, ist.

10. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Bündel aus Kohlefasern aufge-

baut sind, insbesondere mit einem Durchmesser des Bündels von 0,2 bis 2 mm.

11. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Drähte aus Metall sind oder dieses im wesentlichen enthalten.

12. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Metall ein korrosionsstabiles Metall oder eine korrosionsstabile Legierung ist.

13. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Kohlefasern und/oder Drähte einen Durchmesser von 10 bis 150 µm aufweisen.

14. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der tubuläre Verbund ein Schlauch mit einem Innendurchmesser von 0,2 bis 2 mm ist.

15. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Ionen-leitende Material als Membran ausgeführt ist.

16. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Ionen-leitende Material aus der Gruppe der sulfonierten aromatischen Polyetheretherketone oder Nafion® oder anderer anionischer Polyarylether besteht.

---

17. Modul (50) aus einem Rahmen (52) und einer Vielzahl von in dem Rahmen (52) parallel und längs zu der Längsachse des Rahmens (52) angeordneten tubulären Verbünden (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 15.

18. Modul nach dem vorhergehenden Anspruch, wobei in dem Rahmen (52) tubuläre Verbünde enthalten sind, die elektrisch parallel geschaltet sind.

19. Modul nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die tubulären Verbünde (1) im Rahmen (52) in einer Matrix (54) angeordnet sind und die einzelnen Rahmen elektrisch in Reihe geschaltet sind.

20. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines tubulären Verbundes, insbesondere nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Bündel und/oder Drähte eines Elektronen-leitenden Materials zu einem Schlauch aus einem Geflecht dieses Elektronen-leitenden Materials geflochten werden und anschließend auf die dem Lumen des Schlauches abgewandte Außenseite des Geflechtes ein Ionen-leitendes Material aufgebracht und gegebenenfalls getrocknet wird.

21. Verfahren nach Anspruch 20 zur Herstellung eines als Brennstoffzellenelement ausgeführten tubulären Verbundes, wobei sowohl nach dem Flechten des Schlauches als auch nach dem Aufbringen des Ionen-leitenden Materials jeweils mindestens eine Katalysatorschicht aufgebracht und gegebenenfalls getrocknet sowie anschließend auf die nach außen orientierte Katalysatorschicht ein weiteres Geflecht aus Bündeln und/oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials aufgebracht wird, vorzugsweise durch Flechten von Kohlefaserbündeln und/oder Metalldrähten.

22. Verfahren nach Anspruch 20 zur Herstellung eines als Ionentauschermembran ausgeführten tubulären Verbundes, wobei Bündel und/oder Drähte eines Elektronen-leitenden Materials zu einem Schlauch aus einem Geflecht dieses Elektronen-leitenden Materials geflochten werden, anschließend ein Geflecht aus elektrisch isolierenden oder Ionen-leitenden Fasern als Spacer, eine Zwischenschicht aus einem leicht auswaschbaren Material und auf diese eine Schicht eines Ionen-leitenden Materials aufgebracht wird.

23. Verfahren nach Anspruch 22, wobei die Zwischenschicht aus einem leicht auswaschbaren Material eine PVA(Polyvinylalkohol)-Schicht ist.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 oder 23, wobei auf die Schicht des Ionen-leitenden Materials ein weiteres Geflecht aus elektrisch isolierenden oder Ionen-leitenden Fasern als Spacer und anschließend eine weitere Schicht eines Elektronen-leitenden Materials aufgebracht wird.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 24, wobei die Zwischenschicht aus einem leicht auswaschbaren Material nach Herstellung des tubulären Verbundes oder nach dem Zusammenfügen der Einzelhohlfasern zu einem Modul ausgewaschen wird.

---

# Gleiss & Große

Patentanwälte  
München Stuttgart

## Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verbundsystem aus einer Elektrode und einer Membran, welches als Brennstoffzellenelement oder Ionentauschermembran Einsatz finden kann.

(Figur 6)

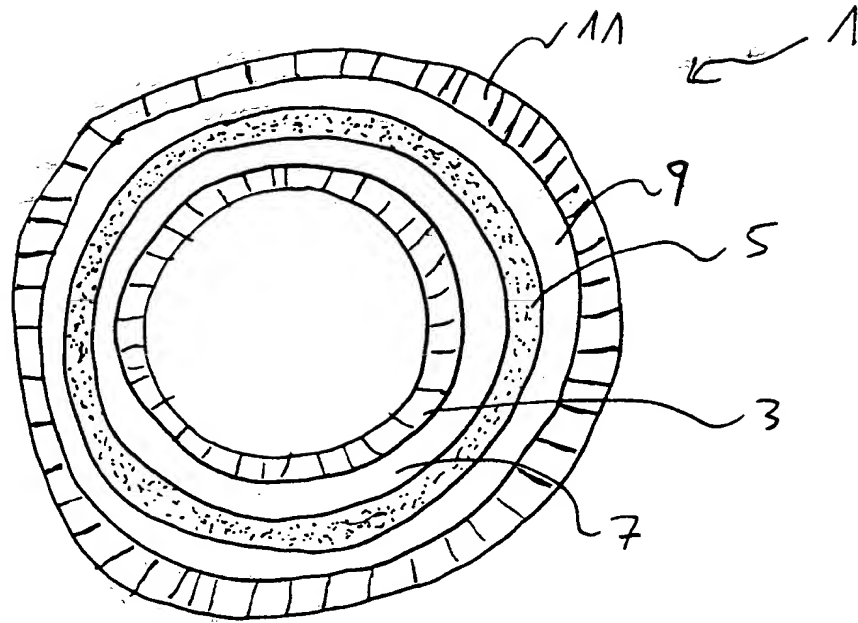


Fig. 1

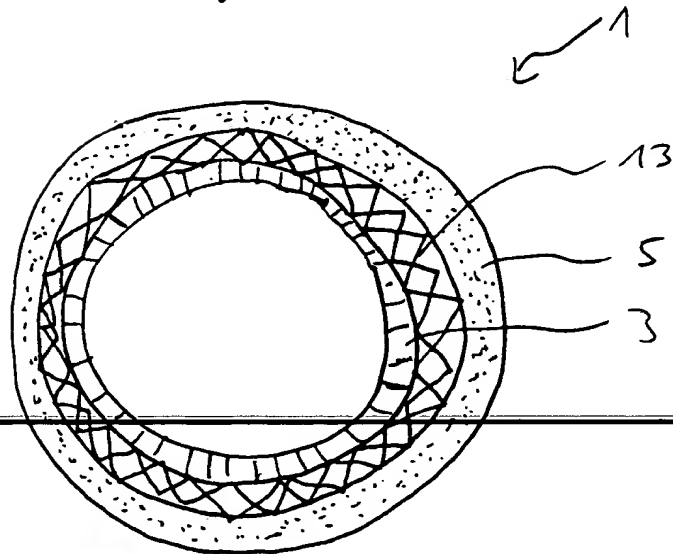


Fig. 2

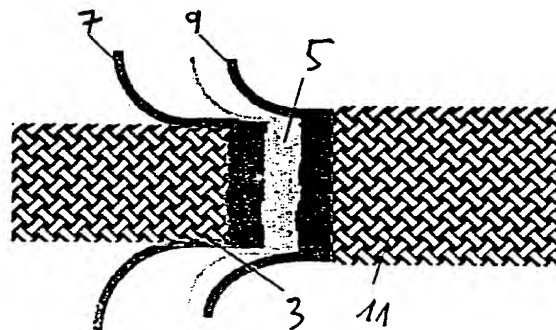


Fig. 6

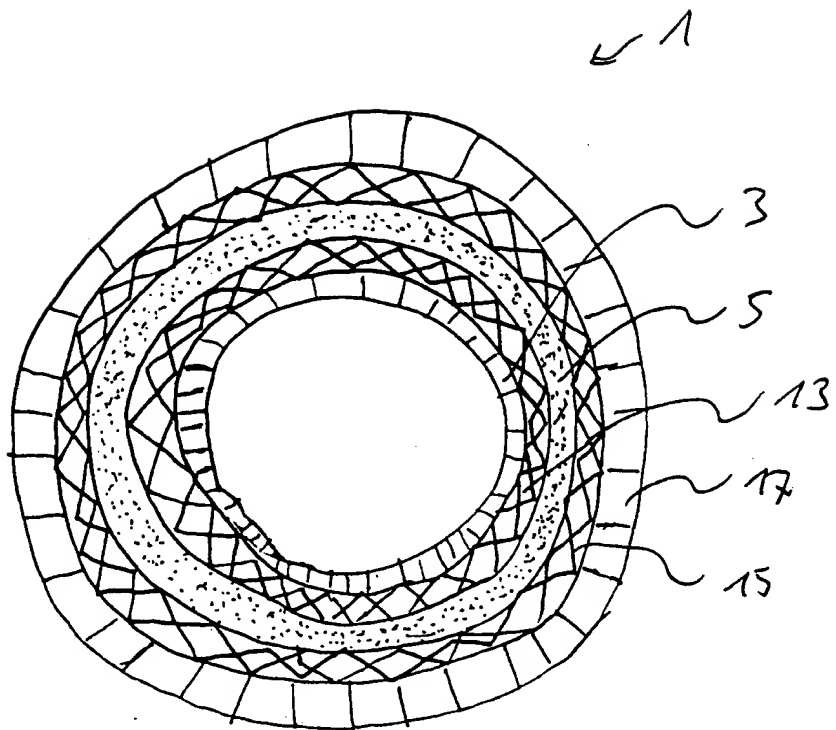


Fig. 3

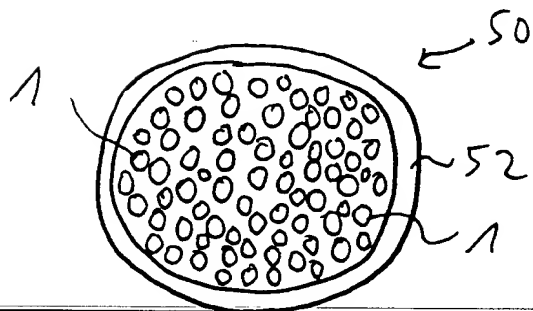


Fig. 4

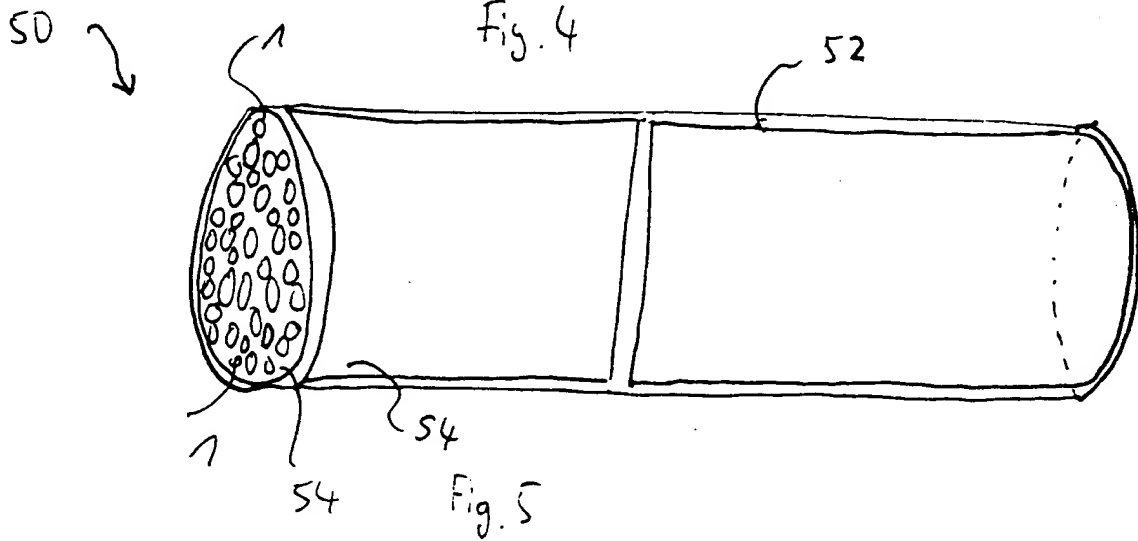


Fig. 5

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**